

Institut für Radiochemie
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

**RADIOGASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE TRITIUM-
MARKIERTER AROMATISCHER NITRO- UND HALOGEN-
VERBINDUNGEN BEI HÖHEREN TEMPERATUREN**

von

H. J. Ache, A. Thiemann und W. Herr

JüI - 44 - RC

Februar 1962

Sonderdruck

aus „Zeitschrift für analytische Chemie“, Band 181 (1961) S. 551–560
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 44

Institut für Radiochemie Jül – 44 – RC

Dok.: TRACER TECHNIQUES (CHEMISTRY)-CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS

DK 543.53 : 547.533

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto Hahn-Institut), Mainz, und Institut für
Kernchemie der Universität Köln, sowie Arbeitsgruppe Radiochemie,
Kernforschungsanlage Jülich

Radiogaschromatographische Analyse tritiummarkierter aromatischer Nitro- und Halogenverbindungen bei höheren Temperaturen

Von

H. J. ACHE, A. THIEMANN* und W. HERR

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. November 1960)

Die in den letzten Jahren in allen Zweigen der Naturwissenschaften und der Medizin stark zunehmende Verwendung des Tritiums als Leit-isotop hat es mit sich gebracht, daß die bisherigen Arbeitsmethoden, die einen gezielten Einbau des Tritiums in organischen Molekülen anstreben, augenblicklich intensiv studiert und verbessert werden. Nun ist die Herstellung tritiummarkierter Verbindungen nach synthetischen, konventionellen Methoden, wie beispielsweise über die katalytische Absättigung von Doppelbindungen mit Tritiumgas, der Aufbau aus tritiumhaltigen Ausgangsstoffen über katalysierte Austauschreaktionen oder über die Biosynthese in den meisten Fällen sehr mühsam und zeitraubend. Hinzu kommt, daß das Tritium bei solchen Prozessen oft in eine labile Stellung gebracht wird, aus der es unter Umständen leicht ausgetauscht wird, so daß seine Leitisotopen-Tauglichkeit weitgehend in Frage gestellt ist.

Man hat daher frühzeitig versucht, den Weg einer Direktmarkierung zu gehen. Eine solche direkte Markierung einer organischen Verbindung gelingt hauptsächlich auf zwei Wegen. So einmal mit Hilfe eines energiereichen Kernprozesses, beispielsweise ${}^3\text{He}(n, p)T$ oder ${}^6\text{Li}(n, \alpha)T$ über den Kernrückstoß⁵, oder durch einfache Einwirkung von Tritiumgas auf die zu markierende Substanz. Das zweite Verfahren wurde bekanntlich von WILZBACH⁷ zuerst beschrieben. Hier kann durch Zuführung von Energie, d. h. einer „äußeren“ Anregung, in Form von γ -Strahlung, elektrischer Energie, Tesla-Entladungen und Mikrowellen oder auch durch UV- und β^- -Strahlung die chemische Reaktion beschleunigt und beeinflußt werden⁹. Es ist nun anzunehmen, daß sich alle diese Verfahren im Ergebnis etwas unterscheiden werden, denn dieses wird weitgehend vom Reaktionsmechanismus und folglich von der Größe und Art der Energie-Übertragung vom ${}^3\text{H}$ auf das organische Molekül abhängen.

* Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der Dissertation von A. THIEMANN, Köln 1961.

So haben wir es beispielsweise beim Kernrückstoß mit schnell bewegten, hoch energetischen Tritonen zu tun, die auf ihrem Wege eine annähernd statistische Fragmentierung von Molekülen, (d. h. Lösung vom C—C bzw. C—H-Bindungen) bewirken, wobei schließlich über Platzwechselreaktionen oder auch über thermische Reaktionen mit Molekülbruchstücken neue Verbindungen entstehen können.

Beim sogenannten Wilzbach-Verfahren steht als energieliefernde Quelle lediglich die eigene β^- -Zerfallsenergie des Tritiums, also ein relativ kleiner Betrag zur Verfügung.

Die seitherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet der Tritiummarkierung begnügten sich zumeist damit, die Gesamtaktivität der markierten Substanzen sowie den Teil der ^3H -Aktivität, der auf die entstehenden Nebenprodukte entfällt, zu messen. Bis zum heutigen Tag ist dagegen sehr wenig über die Stellung des Tritiums im markierten Molekül bekannt und welchen Einfluß die Darstellungsweise auf die Verteilung hat.

Daher haben wir unsere Aufgabe darin gesehen, die jeweilige Verteilung des Tritiums in einem nach verschiedenen Methoden substituierten Molekül festzustellen und durch Variation der Einführungsbedingungen dem Ziel einer spezifischen Markierung näher zu kommen.

Tabelle. Verteilung der Tritiumatome im Toluolmolekül

<p>5,0% CH₃ 26,8% 13,9% 13,6% 26,8% 13,9%</p>	<p>67,0% CH₃ 9,6% 4,5% 4,8% 9,6% 4,5%</p>
^3H - ^3H Gas-Exposition	Tesla-Entladung
<p>19,1% CH₃ 27,6% 7,2% 11,3% 27,6% 7,2%</p>	<p>22,0% CH₃ 17,0% 14,0% 16,0% 17,0% 14,0%</p>
^3H -H Gas-Exposition + U.V. Bestrahlung	^3He (n,p) ^3H

Für eine solche Untersuchung erscheint uns das Toluolmolekül besonders geeignet. — Wie sich aus der Tabelle ergibt — in der ein Teil unserer Ergebnisse zusammengefaßt ist — wurde eine zu erwartende Abhängigkeit der Stellung des Tritiums von der jeweiligen Darstellungsweise

beobachtet. Wenn es auch keineswegs gelang, das Tritium einheitlich in eine bestimmte Position zu dirigieren, so erkennt man doch, daß sich beispielsweise im Falle der Tesla-Entladung eine deutliche Bevorzugung der Methylgruppe ergibt. Auch in den anderen Fällen läßt sich eine Abweichung von der rein statistischen Verteilung nachweisen.

Eine systematische Untersuchung verlangte nun nach einer analytischen Methode, die die Position des ^3H im Molekül schnell und sicher anzugeben gestattet. Bisher wurde versucht, die Stellung des Tritiums über die Darstellung einer Reihe geeigneter Derivate, wie beispielsweise Benzoessäure, die Dinitrotoluole, para-Nitrobenzoessäure und penta-Bromtoluol zu ermitteln⁸. Dieses Verfahren erweist sich zwar als recht genau, ist aber andererseits sehr mühsam und zeitraubend. — Wir haben daher nach einem anderen Weg gesucht und die radiogaschromatographische Analyse³ des Toluols und seiner Mononitroderivate (ortho-, meta- und para-Nitrotoluol) geeignet befunden und zur Anwendung gebracht.

Dabei verfährt man wie folgt: Das nach den verschiedenen Methoden ^3H -markierte Toluol wird gaschromatographisch gereinigt und ein Teil, etwa 10%, davon zurückbehalten. Der größere Teil wird in der üblichen Weise mononitriert.

3 g Toluol werden bei 60° C tropfenweise in eine Mischung von 3 g Salpetersäure (D 1,4) und 4 g konz. Schwefelsäure gegeben, die Mischung wird 30 min auf 60° C gehalten und anschließend mit Eiswasser verdünnt. Die Nitrotoluole werden in Äther aufgenommen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers und eines kleinen Restes nicht umgesetzten Toluols wird eine bestimmte Menge des vorher abgenommenen Toluols wieder zugesetzt und die Mischung in der weiter unten beschriebenen Weise radiogaschromatographisch untersucht.

Eine Vorbedingung für diese Art der Analyse ist allerdings, daß bei Mononitrierung des Toluols keine störenden Isotopieeffekte auftreten. Hierzu liegen bereits die Untersuchungen von MELANDER⁴ vor, die an dinitrierten Toluolen gezeigt haben, daß bei der vorsichtigen Nitrierung von tritium- und deuteriumhaltigen Toluol praktisch keine Isotopieeffekte in Erscheinung treten, d. h. $^3\text{H}^+$ -Ionen verhalten sich beim Austausch gegen NO_2^+ wie H^+ -Ionen. Wir haben uns vergewissert, daß dieses Verhalten auch bei Mononitroderivaten zutrifft. Dazu wurde o-t-Toluol durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des o-Bromtoluols mit T_2O -haltigem Wasser hergestellt und dieses mononitriert. Die drei im Verhältnis von 60:35:5 ortho:para:meta entstehenden Nitrotoluole enthielten dann die jeweils berechnete ^3H -Aktivität; dasselbe traf auch im Falle der meta-t- und para-t-Toluole zu.

Aus den auf solche Weise ermittelten molaren spezifischen Aktivitäten kann jetzt die Tritiumverteilung im Molekül berechnet werden.

Radioaktivitätsmessung

Für die kontinuierliche Registrierung des Tritiumgehaltes im Gasstrom konnten wir wegen der erforderlichen hohen Temperaturen die bisher gebräuchlichen Zählmethoden leider nicht ohne weiteres über-

nehmen. Ein kontinuierliches, empfindliches Scintillations-Zählverfahren für Tritium, ist vor allem für hochsiedende Substanzen mit großen technischen Schwierigkeiten verbunden und unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Man weiß, daß die laufende Kondensation der aus dem Gaschromatographen austretenden Dämpfe in einer geeigneten Scintillationsflüssigkeit, wie sie beispielsweise von LOWE u. MOORE³ für den Fall von ¹⁴C-Messungen beschrieben wurde, für tritiummarkierte Produkte wegen der recht geringen Licht- und Zählausbeute und dem resultierenden hohen Untergrund kaum (oder nur sehr beschränkt) anwendbar ist. Eine andere Möglichkeit, den Nachweis der schwachen β -Strahlung mit Hilfe einer Ionisationskammer durchzuführen, leidet darunter, daß bei den hier erforderlichen hohen Temperaturen von über 200° C (um eine Kondensation und folglich Kontamination zu vermeiden) der Nullwert der Kammer sehr hoch wird*.

Außerdem stellten wir fest, wie das auch TOLBERT⁶ beobachtete, daß bei Temperaturen um 200° C beim Durchgang von inaktiven Substanzen durch die Ionisationskammer unkontrollierbare Signale vom Elektrometer angezeigt werden. Wahrscheinlich rühren diese Störungen von ionisierten Gasen her, sie können auch kaum durch das Vorschalten einer Ionenfalle unterdrückt werden.

Wir wählten daher einen anderen Weg und benutzten für unsere Messungen ein Gasdurchfluß-Proportionalzählrohr. WOLFGANG u. ROWLAND¹⁰ betrieben ein solches noch bei Temperaturen von 150° C mit einem Gemisch von Argon-Butan bzw. Helium-Methan. Unsere Versuche, diese Zählgasgemische zu verwenden, scheiterten zunächst daran, daß die vorliegenden Nitrokörper beim Durchgang die Zähleigenschaften des Zählgases stark veränderten, so daß an eine kontinuierliche Aktivitätsmessung nicht zu denken war. Andere Zählgasgemische, wie Alkohol-Methan usw. zeigten keine besseren Erfolge. Andererseits war es auch nicht möglich, wegen der relativ geringen spezifischen Aktivitäten, die uns zur Verfügung standen, die aufgegebenen Substanzmengen so stark zu vermindern, daß eine „Vergiftung“ des Zählrohres vermieden werden konnte.

Zur Lösung dieses Vergiftungsproblems gingen wir von dem Gedanken aus, dem Zählgas bereits eine genügend große Menge einer chemisch gleichen Verbindung von vornherein zuzusetzen. Damit kann eine merkliche Beeinflussung der Zähleigenschaften durch die zu analysierende Verbindung nicht mehr eintreten. Es ergab sich später, daß es nicht nötig ist, die chemisch gleiche Verbindung dem Zählgas beizumischen, sondern es genügt eine chemisch ähnliche Substanz. Dieser Umstand ist für gaschromatographische Untersuchungen besonders wichtig, da oft

* Die Siedepunkte der Nitroverbindungen liegen etwa zwischen 210–300° C.

mehrere verwandte Verbindungen hintereinander mit dem gleichen Zählgas gemessen werden können.

Eine noch zu klärende Frage war, ob dieses neue Gasgemisch nunmehr auch den Anforderungen, die man normalerweise an ein gutes Zählgas zu stellen gewohnt ist, genügen würde. Unsere diesbezüglichen Prüfungen ergaben ein günstiges Resultat, und wir verwendeten für die ^3H -Aktivitätsmessungen von aromatischen Nitroverbindungen stets ein Gemisch folgender Zusammensetzung: 34% Helium, 62% Methan 4% Nitrobenzol (Volumenprozent).

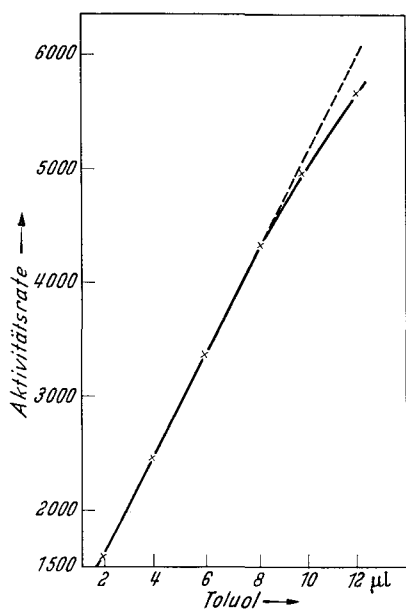


Abb. 1 a

tätsmessungen von aromatischen Nitroverbindungen stets ein Gemisch folgender Zusammensetzung: 34% Helium, 62% Methan 4% Nitrobenzol (Volumenprozent).

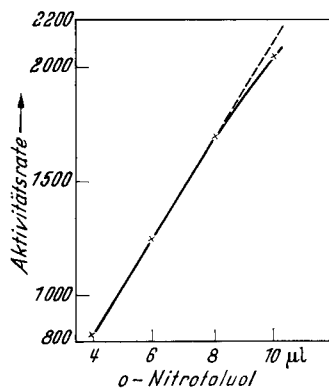


Abb. 1 b

Abb. 1 a. ^3H -Aktivitätsmessung in Abhängigkeit von der aufgegebenen Menge Toluol (Zählgas: Helium-Methan-Nitrobenzol)

Abb. 1 b. ^3H -Aktivitätsmessung in Abhängigkeit von der aufgegebenen Menge o-Nitrotoluol (Zählgas: Helium-Methan-Nitrobenzol)

Die angegebene Gaszusammensetzung erlaubt es, noch eine Menge bis zu etwa 8 mg Toluol oder Mononitrotoluol durchzusetzen, ohne daß die Radioaktivitätsmessung beeinträchtigt wird. (Abb. 1 a und b). Dies ist bedeutungsvoll und wirkt sich günstig aus, wenn die zu chromatographierenden Stoffe von relativ geringer spezifischer Aktivität sind.

Eine weitere Erhöhung der Konzentration kann nur durch einen größeren Nitrobenzolanteil im Zählgas kompensiert werden. Dies bedingt allerdings eine erhebliche Erhöhung der Zählrohrspannung und Verkürzung des Plateaus (Abb. 4).

Das Verfahren, das wir zuerst auf aromatische Nitrokörper anwendeten, haben wir auch auf eine Reihe von anderen Verbindungen ausgedehnt

und gute Resultate erzielt. So wurden auch chlorierte Aromaten durch Verwendung von Chlorbenzol im Zählgasgemisch analysiert. Die Konstruktion des Zählrohres erlaubte noch eine Arbeiten bei Temperaturen bis zu 250° C, dadurch konnten kontinuierliche Aktivitätsmessungen auch noch an recht hochsiedenden Substanzen vorgenommen werden.

In der Abb. 2 wird ein Überblick über die gesamte Apparatur gegeben. Sie besteht aus einem normalen Gaschromatographen (Modell Gasofract der Fa. Dr. Virus KG, Bonn) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Am Ausgang ist noch innerhalb des Luftthermostaten das von uns konstruierte

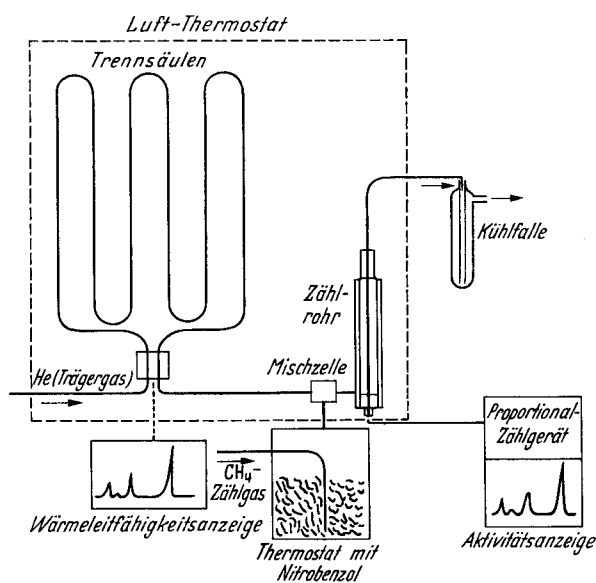


Abb. 2. Überblick über die gesamte Apparatur

Proportionalzählrohr angeschlossen. Der Säulendurchmesser beträgt 8 mm bei einer Länge von 8 m. Für die Trennung der drei Mononitrotoluole wurde als flüssige stationäre Phase 2,4,7-Trinitrofluorenon-9 auf Sterchamol mit Erfolg verwendet.

Die Gaszuführung zum Zählrohr erfolgt einmal über die Kolonnen-einheit, durch die das Trägergas (Helium) und die zu analysierenden Substanzen strömen, sowie über einen zweiten Anschluß, durch den ein Gemisch von Methan und Nitrobenzol über eine Vorwärmspirale geleitet wird. Es ist notwendig, den Gasdurchfluß durch Membranventile zu regulieren und mit einem Durchflußmesser zu überwachen. Die Zumischung des Nitrobenzoldampfes erfolgt in der Weise, daß Methan durch ein mit porösem Scherben gefülltes Gefäß, in dem sich Nitrobenzol

befindet, geleitet wird. Es stellt sich bei vorgegebener Temperatur ein bestimmter Sättigungsdampfdruck ein. Beispielsweise hat Nitrobenzol bei 120° C einen Dampfdruck von etwa 50 mm Hg.

Das Zählrohr (Abb.3) besteht aus einem zylindrischen Edelstahlmantel von 18 mm \varnothing und 45 mm Länge und ist beiderseits mit Teflonscheiben verschlossen, die von Gewinderingen dicht gehalten werden. Der Zählrohrdraht (0,05 mm \varnothing Wolframdraht) ist in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise mit Federn an den Teflonscheiben befestigt. Diese besitzen außerdem noch eine Halterung für die Hochspannungszuführung. Sowohl Gaszuleitung wie Gasableitung sind durch „Ermeto“ Metallverschraubungen fest mit dem Gaschromatographen verbunden. Die Erdung des Zählrohrs erfolgt direkt über diese metallische Verbindung.

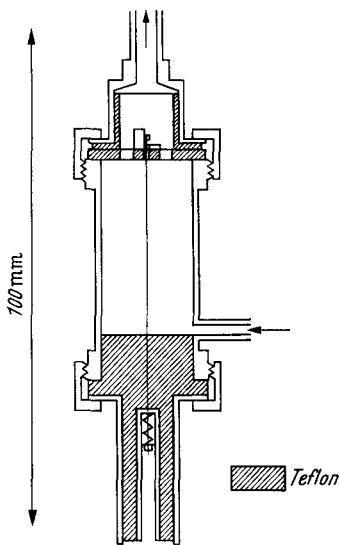


Abb. 3
Gasdurchfluß-Proportionalzählrohr

Mit der oben angegebenen Zählgasmischung erhielten wir bei einer Arbeitstemperatur von 210°C ein etwa 50 Volt betragendes Plateau (von 5% Steigung), das zwar relativ kurz ist, jedoch gut konstant gehalten werden kann (Abb.4). Auf

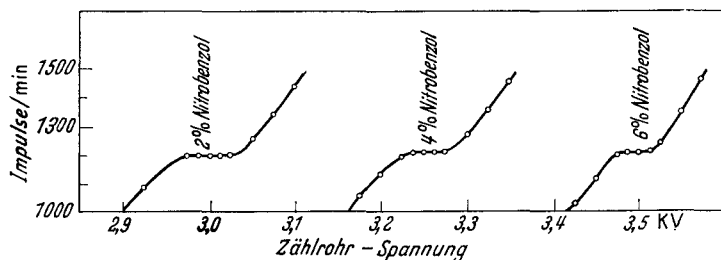


Abb. 4. 210° C-Zählrohr-Plateaukurven der Helium-Methan-Nitrobenzoldmischung in Abhängigkeit vom Nitrobenzolgehalt. Helium-Methan Trägergas 1:1,85

Grund der gegebenen Zählrohr-Geometrie läßt sich erreichen¹, daß etwa 90% aller ³H-Zerfälle erfaßt werden. Der Nulleffekt betrug nur etwa 40 Imp./min (bei 210°C Arbeitstemperatur).

Die Empfindlichkeit des Strahlungsnachweises einer radioaktiv-markierten Verbindung, die die chromatographische Säule verlassend, das Durchflußzählrohr durchsetzt, ist ganz allgemein in erster Linie

abhängig von dem Verhältnis zwischen Zählrohrvolumen und dem Gasdurchfluß:

Es gilt beispielsweise

$$N = A \left(\frac{v}{f} \right) \cdot g.$$

N = Zahl der während des Durchgangs einer Substanz im Zählrohr gemessenen Zerfälle.

A = Absolute Aktivität der durchfließenden Substanz.

v = Zählrohrvolumen.

f = Stömungsgeschwindigkeit des Eluiergases.

g = Zählausbeute — Faktor.

Bei der von uns bevorzugten (optimalen) Durchflußgeschwindigkeit des Trägergases von 40 ml Helium/min ist beispielsweise der Nachweis von $10^{-4} \mu \text{C}^3\text{H}$ in Form von tritierten Nitrotoluol noch ohne Schwierigkeiten möglich.

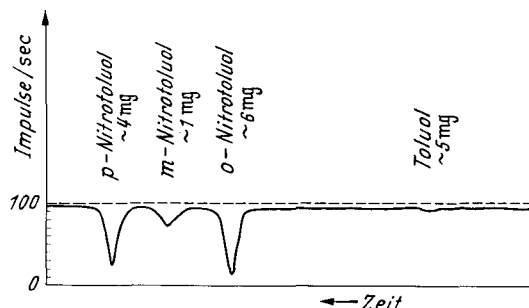


Abb. 5. Beeinflussung der Zählrate beim Durchgang von inaktivem Toluol und Nitrotoluol. (Die Zählrate wurde durch eine äußere Strahlenquelle auf einem Wert von 6000 Imp./min gehalten. Temperatur 210°C). ----- Helium-Methan-Nitrobenzol-Zählgas; ——— Helium-Methan-Zählgas (ohne Nitrobenzol)

Auch wurde eine Klärung der Frage angestrebt, in welcher Weise eine das Zählrohr durchströmende Fremdschubstanz die Zählrate beeinflusst. Hier zeigte vorerst eine Impulshöhenanalyse mittels Oscillographen, daß die Impulse unter unseren Arbeitsbedingungen normal verstärkt wurden. Unabhängig davon

wurde kontrolliert, wie bei Verwendung einer äußeren Strahlenquelle (an Stelle der ^3H - β -Strahlung) die jeweilig gesetzte Zählrate beim Durchgang vergleichbarer Mengen von inaktiven Substanzen verändert wird.

Es ließ sich einrichten und sicherstellen, daß bei optimaler Zählgaszusammensetzung eine merkliche Veränderung der Zählrate nicht auftrat. Allerdings unter der Voraussetzung, daß die angegebenen Mengen der zu trennenden Stoffe (hier die 3 Nitrotoluole), die 10 mg-Grenze nicht überschritten.

Zur besseren Demonstration des Gesagten möchten wir in Abb. 5 ein Radiogaschromatogramm eines inaktiven Gemisches von Toluol und den 3 isomeren Nitrotoluolen wiedergeben.

Hierzu ist zu bemerken, daß beim Fehlen eines Nitrobenzolzusatzen zum Zählgas die durch eine äußere Strahlenquelle erzeugte Zählrate von

etwa 6000 Imp./min beim Durchgang der chromatographisch getrennten Verbindungen, in charakteristischer Weise abfällt. So entstehen gewissermaßen negative „peaks“ (durchgezogene Kurve). Die gestrichelte Kurve zeigt die unveränderte Zählrate unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, lediglich daß hier nun in Gegenwart von 4% Vol Nitrobenzoldampf gezählt wurde.

In Abb. 6 wird noch das Resultat einer radiogaschromatographischen Analyse des gleichen, jetzt ^3H -markierten, Stoffgemisches bei einer Temperatur von 210°C und unter den als günstigst ermittelten Versuchsbedingungen wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß die synchrone Registrierung von Wärmeleitfähigkeit und ^3H -Aktivität eine einwandfreie Identifizierung sowie eine Ermittlung der spezifischen Aktivität der getrennten Stoffe erlaubt.

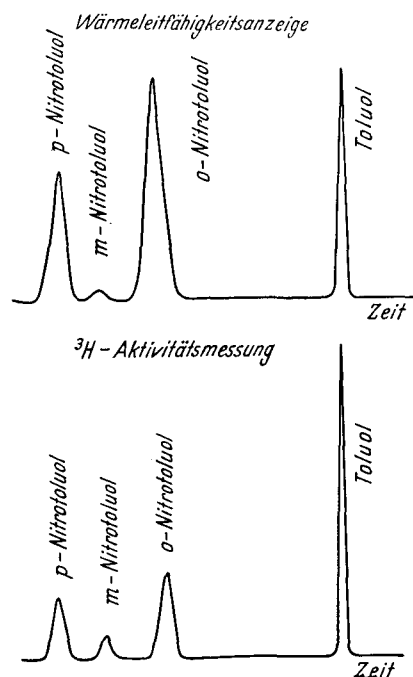


Abb. 6. Radiogaschromatographie einer Mischung von Toluol und Mononitrotoluolen

Zusammenfassung

Ein gaschromatographisches Verfahren wird beschrieben, welches es gestattet, die nach verschiedenen Markierungsmethoden tritierten aromatischen Halogen- und Nitrokörper zu trennen. Dadurch wird zugleich auch eine empfindliche Messung der ^3H -Aktivität im Gasdurchflußzählrohr erreicht und es läßt sich schnell eine Auskunft über den Ort der ^3H -Markierung im Molekül erhalten.

Die ^3H -Aktivitätsmessung erfolgt synchron zur Wärmeleitfähigkeitsanzeige über ein direkt in den Gaschromatographen eingebautes Gasdurchfluß-Proportionalzählrohr von etwa 15 ml Volumen, welches noch bei den erforderlichen hohen Temperaturen von über 210°C betrieben werden kann.

Die Schwierigkeiten der Radioaktivitätsmessung in diesem Temperaturbereich liegen darin, daß die (in Milligramm-Mengen vorliegenden) hochsiedenden Stoffe, die mit gebräuchlichen Zählgas-Mischungen betriebenen Proportionalzählrohre stets „vergiften“. Daher mußte eine

spezielle Zählgaszusammensetzung gesucht werden, welche eine Zählrohr-Vergiftung vermeidet. Es wurde nun gefunden, daß ein bestimmter Zusatz von Chlor- bzw. Nitrobenzoldampf zu einem Helium-Methan-gemisch ein gut arbeitendes Zählgas ergab, das selbst beim Durchsatz größerer Substanzmengen des Analysengutes die Zähleigenschaften des Durchflußzählrohres nicht ändert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sind wir für die Bereitstellung von Geräten sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ ENGELKEMEIR, A. G., u. W. F. LIBBY: Rev. sci. Instruments **21**, 550 (1950). — ² HERR, W., F. SCHMIDT u. G. STÖCKLIN: diese Z. **170**, 301 (1959). — ³ LOWE, E. A., u. D. MOORE: Nature (London) **182**, 133 (1958). — ⁴ MELANDER, L.: Nature (London) **161**, 599 (1949). — ⁵ ROWLAND, F. S., u. R. WOLFGANG: Nucleonics **14**, 58 (1956); Science (Lancaster, Pa.) **121**, 715 (1955). — ⁶ TOLBERT, B. M.: UCRL 8457 (1958). — ⁷ WILZBACH, K. E.: J. Amer. chem. Soc. **79**, 1013 (1957). — ⁸ WILZBACH, K. E.: Symposium on Tritium in Tracer Applications, New York 1957. — ZIFFERERO, M.: Energia nucl. **4**, 479 (1957). — ⁹ WILZBACH, K. E., u. L. H. DORFMAN: J. physic. Chem. **63**, 799 (1959). — ROWLAND, F. S., R. WOLFGANG u. T. PRATT: J. Amer. chem. Soc. **78**, 5123 (1956). — LEMMON, R. M.: Science (Lancaster, Pa.) **129**, 1740 (1959). — WILLARD, J. E., R. W. AHRENS u. M. C. SAUER: J. Amer. chem. Soc. **79**, 3285 (1957). — GHANEM, N. A., u. T. WESTERMARK: RICC/224 Kopenhagen 1960. — ¹⁰ WOLFGANG, R., u. F. S. ROWLAND: Analyt. Chemistry **30**, 903 (1958); vgl. diese Z. **166**, 129 (1959).

Prof. Dr. W. HERR, z. Z. Mainz, Saarstraße 23, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto Hahn-Institut)